

甲醇制烯烃装置水系统问题分析及改进建议

崔积山^{1*}, 王艳琪², 段淮超³, 孙慧³, 赵东风²

(1. 环境保护部环境工程评估中心, 北京 100012;

2. 中国石油大学(华东)化学工程学院, 山东 青岛 266555;

3. 中国石油大学(华东)安全环保与节能技术中心, 山东 青岛 266555)

摘要:从典型的甲醇制烯烃工艺流程及工艺水系统流程出发, 结合工艺原理, 针对目前工艺废水存在难降解有机物含量高、石油类含量高及固含量高的“三高”问题, 以实际生产过程为例, 从源头控制、过程控制和资源化利用 3 个方面提出技术改进措施、最佳甲醇制烯烃工艺废水的减量化和资源化措施和建议。

关键词:甲醇制烯烃; 水系统; 水质特点; 改进建议

中图分类号: X511

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)12-0124-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.12.032

Analysis and improvement suggestions on water system of methanol to olefins

CUI Ji-shan^{1*}, WANG Yan-qi², DUAN Wei-chao³, SUN Hui³, ZHAO Dong-feng²

(1. Appraisal Center for Environment & Engineering, Ministry of Environmental Protection, Beijing 100012, China;

2. College of Chemical Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

3. Center for Safety, Environmental & Energy Conservation Technology, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China)

Abstract: The problems existing in present wastewater treatment process, such as high content of organic matter, high content of petroleum and high solid content, are pointed out. Based on the typical methanol-to-olefins process and the water system, the technical improvement measures are proposed in combination with the principle of the process, which include source control, process control and resource utilization. Meanwhile, the optimal process suit for the MTO process flow has been offered as well.

Key words: methanol to olefins; water system; water quality characteristics; improvement suggestion

随着化学工业的发展, 对乙烯和丙烯的需求量逐年增加^[1]。石化行业“十三五”发展重点中指出: “发展煤(甲醇)制烯烃和丙烷脱氢制丙烯, 提升非石油基产品在乙烯和丙烯产量中的比例”^[2]。煤基经由甲醇制低碳烯烃的发展有利于调整我国传统煤炭产业的产品布局, 缓解我国石油短缺的现状。

甲醇制烯烃(methanol to olefins, MTO)装置是煤制烯烃最为核心、关键的生产过程。总体看来, 甲醇制烯烃工艺现阶段整体处于起步和示范阶段, 工艺路线与技术、污染防治措施等方面正不断发展与完善。统计数字显示, 目前我国已建成投产 10 套煤基甲醇制烯烃装置, 每套约 60 万 t/a 产能, 总烯烃产能接近 500 万 t/a, 其中, 绝大部分装置选用的为中国科学院大连化学物理研究所、中国石化

集团洛阳石油化工设计院和陕西新兴煤化工科技有限责任公司联合开发的 DMTO 技术, 属于工业示范项目^[3]。

现阶段舆论及科研关注点常在甲醇制烯烃装置的“工艺示范性”, “环保示范”鲜有提及, 而作为污水处理的重点、难点, 甲醇制烯烃废水化学组分十分复杂, 可生化性较差, 其废水处理问题一直受到关注^[4]。本文中以内典型的煤制聚烯烃企业为例, 从装置工艺及水系统流程出发, 分析总结甲醇制烯烃装置水系统特点, 并根据其外排废水水质、处理难点, 提出相应的处理改进建议, 以期为新开工及处于设计阶段的甲醇制烯烃项目提供理论借鉴及指导。

本文中所述水系统为工艺水系统, 即与反应物料直接接触的水, 不包含供热蒸汽冷凝水、汽包排污

水、锅炉用除氧水等。

1 甲醇制烯烃装置工艺流程及涉水环节

甲醇制烯烃装置主要生产系统由反应-再生单元、急冷-水洗单元及汽提单元3部分组成,其工艺流程简图见图1。来自装置外的液态甲醇经换热后气化,在催化剂的作用下,气相甲醇于反应器内转化为以烃类为主要产品的混合气(反应气),反应气经旋风分离除去所携带的大部分催化剂细粉后送至急冷-水洗单元降温、洗涤,进一步脱除残余催化剂和部分杂质后送至下游装置。急冷塔和水洗塔污水经沉降(隔油、除悬浮物)、汽提(去除含氧化合物)后,外排出装置。

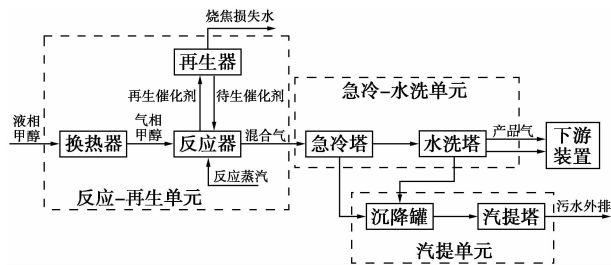


图1 甲醇制烯烃装置工艺流程简图

由图1的分析可得,除少量工艺水(5%左右)随再生器烧焦烟气外排以及随产品气进入下游装置外,绝大多数进入急冷-水洗单元和汽提单元,可以认为,该2个生产单元为甲醇制烯烃装置的涉工艺水流程。其水系统流程如图2所示。

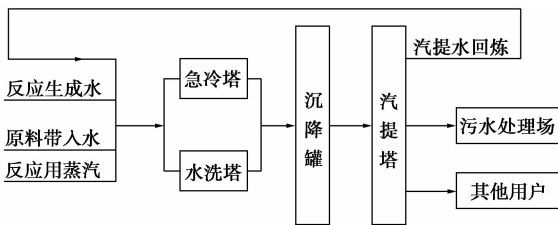


图2 水系统流程示意图

2 甲醇制烯烃装置水系统水量及特征污染物

2.1 水系统水量

根据甲醇制烯烃反应的主反应 $n\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n} + n\text{H}_2\text{O}$ ^[5],以甲醇年耗量180万t(折纯)的甲醇制烯烃装置为例,其反应生成水量约130 t/h,另外,由于甲醇中含有一定量的水可以降低焦炭的产率,因此甲醇制烯烃装置一般采用含水约5%的甲醇作为装置的进料^[6],反应生成水、原料带入水、进

入反应器的蒸汽以及汽提塔回炼的浓缩水合计进入水系统的水量约为180 t/h,其简化水平衡如表1。

表1 某甲醇年耗量180万t甲醇制烯烃装置水平衡/t/h

项目	流量
入方	
原料带入量	9.75
反应生成水	133.25
反应器内取热保护蒸汽	19.51
再生器内取热保护蒸汽	18.53
反应汽提蒸汽	0.52
再生催化剂输送蒸汽	0.95
合计	182.51
出方	
外排净化水	180.51
再生器内取热保护蒸汽放空	2.00
合计	182.51

2.2 水系统特征污染物

2.2.1 反应产物

表2^[7]列出了在催化剂的作用下,甲醇制烯烃过程中可能发生的27个化学反应。

表2 甲醇制烯烃过程中的化学反应

序号	甲醇制烯烃反应
1	$2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
2	$3\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
3	$4\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow n\text{-C}_4\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$
4	$4\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{iso-C}_4\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$
5	$4\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{trans-C}_4\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$
6	$4\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{cis-C}_4\text{H}_8 + 4\text{H}_2\text{O}$
7	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$
8	$2\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
9	$\text{CH}_3\text{OH} \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$
10	$\text{CH}_3\text{OCH}_3 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$
11	$\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$
12	$\text{C}_2\text{H}_4 + n\text{-C}_4\text{H}_8 \longrightarrow 2\text{C}_3\text{H}_6$
13	$2\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_8$
14	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow \text{C}_5\text{H}_{10}$
15	$\text{C}_3\text{H}_6 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_4 + \text{H}_2$
16	$\text{C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6(\text{丁炔}) + \text{H}_2$
17	$\text{C}_4\text{H}_8 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_6(1,3\text{-丁二烯}) + \text{H}_2$
18	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_3\text{H}_8$
19	$n\text{-C}_4\text{H}_8 + \text{H}_2 \longrightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$
20	$\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{环己烯}) \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2$

续表

序号	甲醇制烯烃反应
21	$C_{10}H_{14}$ (丁基苯) \longrightarrow $C_{10}H_8$ (萘) + $3H_2$
22	C_9H_{12} (1,3,5-三甲基甲苯) + $3H_2 \longrightarrow C_6H_6$ + $3CH_4$
23	$CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$
24	$C_2H_4 + C_4H_6$ (1,3-丁二烯) $\longrightarrow C_6H_{10}$ (环己烯)
25	$3C_3H_6 \longrightarrow C_9H_{12}$ (1,3,5-三甲基甲苯) + $3H_2$
26	C_4H_6 (1,3-丁二烯) + $C_2H_4 \longrightarrow C_6H_6$ + $2H_2$
27	$C_6H_6 + CH_3OH \longrightarrow C_9H_{12}$ (1,3,5-三甲基甲苯) + $3H_2O$

由表 2 可知,甲醇制烯烃反应除了甲醇脱水生成低碳烯烃的主反应外,还涉及生成环烯烃、苯系物(苯、丁基苯、萘、多甲基苯等)等的副反应,副反应生成的油类物质约占产品气总量的 0.3%^[8]。以上研究结果表明,尽管甲醇制烯烃过程的原料单一,但多重的副反应导致反应产物种类繁多,在急冷、水洗降温的过程中, C_5 以上烯烃(油类)以及苯系物、含氧化合物(主要或绝大部分)进入水系统中。

2.2.2 催化剂颗粒

甲醇制烯烃反应器为流化床反应器,催化剂在流化过程中相互摩擦、碰撞,粒径大的催化剂颗粒变成催化剂细粉,未被多级旋风分离器分离,与混合气一起进入急冷水洗系统中,被急冷水和水洗水截留后进入工艺水系统,是工艺水中固含量的主要来源。

2.3 水系统存在主要问题分析

2.3.1 难降解有机物、石油类含量高

甲醇制烯烃反应中,反应气中携带的原料甲醇中原有的重组分及反应过程中生成的少量含氧化合物及微量芳烃进入急冷-水洗单元,并随急冷水、水洗水送至反应水汽提塔进行处理。国内现有大部分甲醇制烯烃装置汽提塔仅考虑了含氧化合物的汽提,故导致汽提净化水中芳烃和重质烃含量高,造成 COD 偏高,水中难降解有机物、石油类含量较高。

2.3.2 固含量高

由前述特征污染物分析可知,由于多级旋风分离器分离效率的局限性和催化剂的强度等问题,反应气中的催化剂粉尘浓度相当高,大部分未分离催化剂颗粒会随反应气进入急冷-水洗单元。绝大部分未分离的催化剂颗粒被急冷塔中急冷水截留,参与急冷水循环并不断累积,部分急冷水抽出外送处理,故导致外排急冷水中固含量居高不下,严重时会引起急冷水换热器或空冷器的堵塞,机泵机械密封

磨损率高等,影响正常生产运行过程。水洗单元情况也存在同样问题。

3 甲醇制烯烃装置工艺水系统改进思路

甲醇制烯烃装置外排废水水量较大,废水水质中难降解有机物、石油类含量高,固含量高三大特性的叠加,决定了甲醇制烯烃外排废水难于生化处理,加重污水处理场日常运行负荷。由于甲醇制烯烃反应自身反应原理的限制,难以实现外排废水水量的减少,故现阶段若实现水系统的改进只能通过提升外排废水水质的方式。

综合甲醇制烯烃反应原理及工艺过程,造成外排废水水质较差的根本原因在于生产中选用催化剂的局限性。以下结合实例从源头改进、过程改进及外排废水资源化利用 3 个方面提出提升甲醇制烯烃装置外排废水水质的思路。

3.1 源头控制

工艺水系统存在的主要问题分析阐明,若要实现废水水质的源头控制,首先应考虑减少催化剂细粉和副反应产物的产生,影响这两者的根本因素在于催化剂的选择。

甲醇制烯烃工艺水系统中催化剂细粉主要是由于所选用的催化剂机械强度较低、沉降性能较差、磨损为小颗粒进而从旋风分离器中逃逸出来所致。同时,由于催化剂本身活性及选择性较差,导致废水中难降解有机质及油含量居高不下。

后续新建甲醇制烯烃装置,建议开发研究机械强度高、选择性好、催化活性高的催化剂。通过选择机械强度高的催化剂可以减少随反应气出反应-再生单元的催化剂含量,进而降低工艺水中的催化剂颗粒原始浓度,降低废水预处理难度;同时,选择性好、催化活性高的催化剂可以增加反应乙烯、丙烯的产量,降低长链烯烃、芳烃等副反应率和反应气中的浓度,减少急冷水和水洗水中冷凝下的难降解有机物、石油类的量,从源头上改善废水水质。

3.2 过程控制

过程控制的实现通过对工艺的优化,使废水在进入汽提塔前实现催化剂细粉(固)、石油类(油)和净化水(水)的彻底分离。以国内现有企业甲醇制烯烃装置实际改进过程为例,说明过程控制的思路方法。

国内某典型煤制烯烃企业(简称 A 企业)在设计之初,将甲醇制烯烃装置外排废水设置在急冷塔底部和汽提塔底部。但实际运行过程中出现急冷塔

塔底固含量远高于设计值、水洗塔塔底难以实现油水分离、汽提塔底净化水中含油含固量仍较高的问题。

针对上述问题, A 企业对甲醇制烯烃装置进行技改, 具体措施见表 3, 涉水工艺流程如图 3。经技改, A 企业汽提塔塔底出水 COD 可控制在 400 mg/L 以内, SS 可以控制在 10 mg/L 以内, 石油类含量可忽略不计, 但进入污水池的 2 股废水成分仍较复杂, 难于生化处理。

表 3 A 企业甲醇制烯烃装置急冷-水洗单元
工艺过程技改一览

技改内容	原设计	现状
急冷塔底增设隔层及液固分离器	无此设计	一定程度上降低返塔急冷水固含量, 但分离器效果一般, 且检修时清理不易
油水分离罐	无此装置	接收水洗塔底重烃组分
急冷塔底废水去向	污水处理场	送至装置内废水池沉降去除催化剂后再送至污水处理场
水洗塔底增设汽油槽及在线洗涤工艺	无此设计	可以回收水中汽油组分, 并达到在线洗涤效果 ^[9]
烯烃分离二三段凝液	去甲醇制烯烃沉降罐	去废甲醇水罐

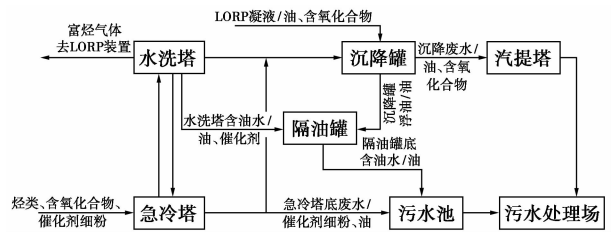


图 3 A 企业甲醇制烯烃装置涉水工艺流程图

吸取 A 企业甲醇制烯烃装置污水池水质复杂生化处理困难的经验, 某新建煤制烯烃项目(简称 B 企业)于装置内设置水洗水沉降罐和急冷水沉降罐分别用于分离水洗水中的轻油(及少量催化剂)和急冷水中的催化剂(及少量油), 以期在水洗水进入汽提塔前实现油、水、固的分离, 规避 A 企业存在的污水池废水难于生化处理的问题, 并有效提升甲醇制烯烃装置外排废水水质, 其甲醇制烯烃装置设计阶段涉水工艺流程图如图 4。

如上所述, 通过从工艺生产过程中对甲醇制烯烃装置步步改进、精确控制, 可以有效地改善甲醇制烯烃装置外排废水水质, 降低其处理难度, 但技改过程复杂, 一处技改往往牵动多个设备, 由于煤制烯烃工艺本身处于起步阶段, 技改的工艺路线尚不成熟、

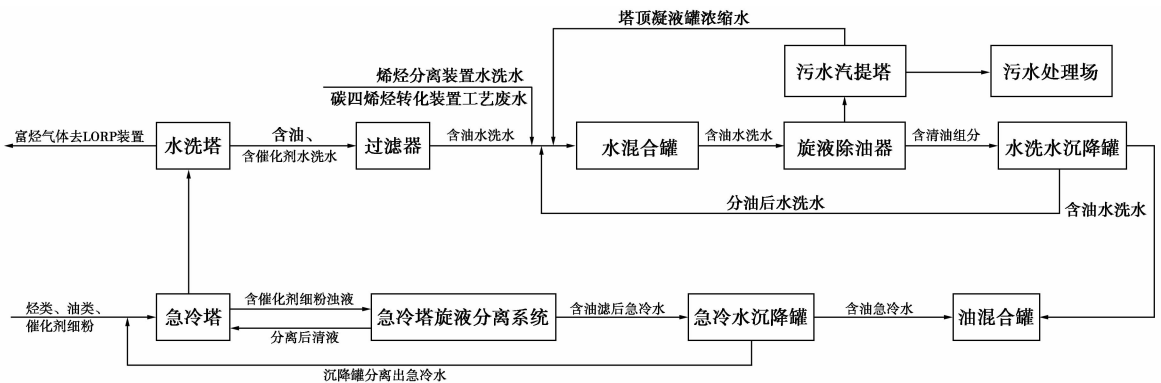


图 4 B 企业甲醇制烯烃装置涉水工艺流程图

效果未知, 且技改过程中增加了投资成本, 生产运行过程中总能耗变大、运行成本变高。

3.3 甲醇制烯烃外排废水资源化利用

甲醇制烯烃外排废水资源化利用的目的在于, 在达到同等甚至更高水平外排水系统优化的基础上, 结合上下游装置, 从整体优化的角度出发, 将外排废水回用于其他装置, 实现资源的利用, 以达到减小污水处理场负荷的目的, 实现废水处理成本的降低及其资源化^[10]。

甲醇制烯烃装置外排废水中含有的难降解有机

物、石油类以及催化剂颗粒都可作为气化装置的原料参与气化反应, 在高温高压环境下, 转变为 CO、H₂ 等。实际生产中常用的气化装置磨煤制浆用水主要为气化装置自产灰水。以某煤制烯烃项目(气化过程为水煤浆气化)为例, 其气化灰水水质指标以及甲醇制烯烃汽提单元及急冷-水洗单元外排水水质指标见表 4。

水煤浆气化装置用水主要关注废水含盐量结垢及管道的腐蚀问题^[11], 甲醇制烯烃装置急冷-水洗单元外排全盐量与气化灰水接近, 汽提单元净化水

表4 某煤制烯烃项目废水水质一览 mg/L

污水名称	COD/ (mg· L ⁻¹)	SS/ (mg· L ⁻¹)	全盐量/ (mg· L ⁻¹)	氯化物/ (mg· L ⁻¹)	水量/ (m ³ · h ⁻¹)
汽提单元净化水	481	6	252	微量	140
急冷-水洗单元外排水	3050	1470	2930	微量	20
气化灰水	745	—	2579	665	130~200

含盐量远小于气化灰水,2股废水水量之和小于气化装置灰水回用磨煤水量,并且,甲醇制烯烃废水生化处理的难度比气化灰水的小。因此,可以通过将甲醇制烯烃外排水替代部分气化灰水参与磨煤制浆的方式减少排入污水处理厂的难降解废水水量,降低污水处理难度,实现有机物的资源化利用。

4 小结

(1)甲醇制烯烃装置外排废水水量较大,难降解有机物、石油类含量高,固含量高三大特性的叠加决定了其可生化性差,造成污水处理场负荷增加且出水水质不稳定。由甲醇制烯烃反应自身反应条件的限制,外排水量的减少难以实现,只能通过提升外排废水的水质以实现其水系统的优化。

(2)通过改良催化剂性能可以在不调整工艺装置的前提下提升外排废水的水质,从源头减少进入系统中的催化剂粉尘、难降解有机物及石油类,是改进甲醇制烯烃装置水系统的优先选择。

(3)通过设置多级水、油、固的分离,可有效改善甲醇制烯烃装置外排废水水质,但过程复杂,建造

和运行成本高,能耗大,不建议采用该种方式解决甲醇制烯烃装置的废水问题。

(4)在源头控制的基础上,建议企业利用甲醇制烯烃外排废水资源化利用的工艺研究,以降低后续生化处理的运行负荷,实现环保、经济的双收益。

参考文献

- [1] 南海明,文尧顺,吴秀章,等. 甲醇制烯烃技术最新进展[J]. 现代化工,2014,34(7):41-46.
- [2] 中国产业竞争情报网. 石化行业“十三五”发展重点[EB/OL]. 2016-02-22. <http://www.chinacir.com.cn/2016-hyzz/516465.shtml>.
- [3] 石胜启,吴凤鸣. 甲醇制烯烃技术工业化进展[J]. 现代化工,2016,36(4):36-41.
- [4] 公彦欣. 煤制烯烃废水处理工艺改造[D]. 鞍山:辽宁科技大学,2013.
- [5] Haw James F, Song Weiguo, Marcus David M, et al. The mechanism of methanol to hydrocarbon catalysis[J]. Accounts of Chemical Research,2003,36(5):317-326.
- [6] 韩焯,秦超,梁旭辉,等. MTO级甲醇含水量高的原因分析及对策[J]. 中氮肥,2016,(1):59-60.
- [7] Wang Wei, Hunger Michael. Reactivity of surface alkoxy species on acidic zeolite catalysts[J]. Accounts of Chemical Research,2008,41(8):895-904.
- [8] 邢爱华,刘斌,张锐,等. 甲醇制烯烃工艺废水处理技术研究进展[J]. 现代化工,2013,33(9):17-21.
- [9] 林华东. 甲醇制烯烃装置水系统问题分析[J]. 内蒙古石油化工,2013,18(3):85-87.
- [10] 周岳溪,宋玉栋,蒋进元,等. 工业废水有毒有机物全过程控制技术策略与实践[J]. 环境工程技术学报,2011,1(1):7-14.
- [11] 闫国富. 180万t/a煤制甲醇项目水煤浆气化装置水系统结垢原因及技改措施[J]. 化肥设计,2012,50(4):45-48. ■

陶氏节能创新助力推进中国绿色科技发展

2016年11月25日陶氏化学公司(DOW)宣布多项技术已经得到中美建筑节能与绿色发展基金(简称中美绿色基金)推荐并用于相关项目。该基金由保尔森基金会召集成立,主要采用公私合作模式,提供融资支持,把美国的创新技术引进到中国,助力建筑节能减排。

作为以创新科技应对全球挑战的领先企业,陶氏产品将在助力中国以可承受的成本大力推动绿色科技应用的总体目标中发挥重要作用。早在2014年9月相关部门宣布有意向成立该基金以来,陶氏就始终承诺帮助中国实现应对气候变化的目标。此外,陶氏也是保尔森基金会可持续城镇化CEO理事会的核心成员。

中美绿色基金取得的第一个里程碑就是通过技术

评估,认定一些成熟的、高性能的建筑技术,并将这些技术推荐给未来的建设项目。2016年年6月,率先参与这一基金的镇江和张家口2个城市共签署了5个项目的合作意向书,确立了建设项目的投资架构,并将在项目中采用这些认定的创新技术。陶氏建筑解决方案、陶氏建筑用化学品、陶氏聚氨酯、陶氏弹性体、陶氏涂料材料等多个业务部门的多项技术获得认可。

通过参与中美绿色基金,并与中国建筑工程总公司合作,陶氏已经有机会在中国市场建立和发展良好的合作关系,并赢得市场认可。通过可持续城镇化CEO理事会这个平台,加强与保尔森基金会和中国建筑工程总公司的合作,也使陶氏有机会更好地帮助中国实现气候承诺,以更加可持续的方式实现城镇化目标。(吴娟娟)